

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45790

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/028				
C 0 8 G 61/12	N L J			
			H 0 1 G 9/ 02	3 3 1 G 3 3 1 H

審査請求 有 請求項の数4 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-211666	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月2日	(72) 発明者	小林 淳 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(72) 発明者	佐藤 正春 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(72) 発明者	石川 仁志 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(74) 代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導電性ポリピロールを電解質とする容量出現率が高く周波数特性にも優れ、信頼性の改善された固体電解コンデンサ、およびその簡便なる製造方法を提供する。

【構成】 スルホン酸化合物をアニオンとし、高価数の遷移金属をカチオンとする酸化剤を用いて重合したポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサにおいて、ポリピロールが粒径0.2 μ m以下の粒子状である。2重量%以上の水を含む溶液中で、酸化剤に対するモノマーの混合モル比が1以上の条件で重合を実施し、固体電解コンデンサの電解質とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸化化合物をアニオンとし、高価数の遷移金属をカチオンとする酸化剤とピロールをモノマーとする酸化重合で合成したポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を構成する導電性ポリピロールが粒径0.2 μm 以下の粒子状であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 スルホン酸化化合物をアニオンとし、高価数の遷移金属をカチオンとする酸化剤とピロールをモノマーとする酸化重合で合成したポリピロールを電解質とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法であって、2重量%以上の水を含んだ重合溶液を用い、モノマーの混合モル比が酸化剤に対して1以上の条件で重合することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 酸化剤のカチオンである高価数の遷移金属が第2鉄イオン、または第2銅イオンであり、酸化剤のアニオンであるスルホン酸化化合物がアルキル置換基を有するナフタレンスルホン酸イオンである請求項2記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 酸化剤のカチオンである高価数の遷移金属が第2鉄イオンであり、酸化剤のアニオンであるスルホン酸化化合物がアルキル置換基を有するベンゼンスルホン酸イオンである請求項2記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサおよびその製造方法に関し、特に、粒子状であって粒径が0.2 μm 以下である導電性ポリピロールを固体電解質とする容量出現率が

10

【0002】

【従来の技術】 科学技術の進歩に伴って電子機器の小型化が求められており、コンデンサに関しても高周波数領域まで良好な特性を有する大容量固体電解コンデンサへの要求が高まっており、これに応えるための検討が行われている。

【0003】 通常、固体電解コンデンサはタンタルやアルミニウムなどの弁作用金属の多孔質成形体を第1の電極（陽極）とし、その酸化皮膜を誘電体としてその表面に固体電解質として第2の電極（陰極）を形成した構造となっている。この場合に、コンデンサの固体電解質には多孔質成形体内部の誘電体全面と電極リードとの間を電氣的に接続する機能と、誘電体酸化皮膜の欠陥に起因する電氣的短絡を修復する機能とが必要とされている。このため従来より二酸化マンガンや7, 7', 8, 8'-テトラシアノキノジメタン錯塩、導電性ポリピロールなどが固体電解質として用いられてきた。このうち導電性ポリピロールは他の固体電解質に比べて導電率が高い

50

2

ため特に周波数特性が優れている。特公平4-56445号公報にはポリピロールもしくはそのアルキル置換体を固体電解質とする固体電解コンデンサが開示されており、ピロールの電解重合およびポリピロール溶液への浸漬による製造方法が記載されている。一方、ポリピロールの合成には第2鉄塩などの酸化剤を用いてピロールを重合する方法も報告されている。WalkerらによるJournal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 26巻, 1285頁(1988年)にはドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄などを酸化剤とするピロールの重合例が記載されている。また、特開平3-46214号公報にはドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とピロールのメタノール溶液を-30℃以下で混合し、-20℃以上に昇温して重合するポリピロールの合成法を用いた固体電解コンデンサの製造方法が開示されている。ただし、この公報には容量出現率が高く、熱ストレスにも安定な固体電解コンデンサを得るための具体的方法は示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 二酸化マンガンを電解質とするコンデンサでは電解質抵抗が大きいため高周波特性が不十分であり、7, 7', 8, 8'-テトラシアノキノジメタン錯塩を固体電解質とするものでは融点が低いためにハンダ耐熱性がないという問題点があった。また、化学重合法で合成した導電性ポリピロールを固体電解質とするものでは、電解質の導電率が高くハンダ耐熱性も有しているが、熱ストレスや吸湿および乾燥の繰り返しによって誘電体面から剥離するという問題点があった。このような、固体電解質が剥離したコンデンサでは容量が低下し、高周波数領域で等価直列抵抗が増加しインピーダンスが増大する。一方、ポリピロールは電解重合法でも合成できるが、この方法で形成した導電性ポリピロールでは熱ストレス等による誘電体容量出現率は小さい。これらの問題点に対し、上述した特許公報には初期特性のみが記載され熱ストレス等による誘電体面からの剥離現象、ならびにその解決方法については示されていない。

【0005】 本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決し、熱ストレスや吸湿及び乾燥の繰り返しによっても固体電解質が誘電体面から剥離しない、高容量で安定性にも優れた固体電解コンデンサおよびその簡便なる製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために種々の検討を行った。その結果、特定の酸化剤を用いて重合したポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を構成する導電性ポリピロールが粒径0.2 μm 以下の粒子状である固体電解コンデンサの場合に上記目的が達成されること

を見出し、本発明に至った。すなわち、本発明はスルホン酸化合物をアニオンとし、高価数の遷移金属をカチオンとする酸化剤とピロールをモノマーとする酸化重合で合成したポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を構成する導電性ポリピロールが粒径0.2 μm 以下の粒子状であることを特徴とする高容量で安定性にも優れた固体電解コンデンサである。

【0007】またその製造方法は、スルホン酸化合物をアニオンとし、高価数の遷移金属をカチオンとする酸化剤とピロールをモノマーとする酸化重合で合成したポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサの製造方法であって、2重量%以上の水を含んだ重合溶液を用い、モノマーの混合モル比が酸化剤に対して1以上の条件でポリピロールを合成することを特徴とする。

【0008】本発明においてポリピロールの形状は粒状であれば特に限定されないが、粒径が小さく均一である場合にはコンデンサの漏れ電流が増大する傾向がある。そのためポリピロールの粒径は0.01~0.2 μm が好ましい。

【0009】本発明において酸化剤を構成するアニオンであるスルホン酸化合物はスルホン酸基を有する化合物であれば特に限定されず、p-トルエンスルホン酸イオン、エチルベンゼンスルホン酸イオン、オクチルベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンなどのアルキルベンゼンスルホン酸イオン、 β -ナフトレンスルホン酸イオン、プチルナフトレンスルホン酸イオンなどのナフトレンスルホン酸イオン、スルホコハク酸イオン、N-アシルスルホン酸イオンなどの有機スルホン酸イオン、 $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ のアルキルスルホン酸イオンや α -オレフィンスルホン酸イオンなどが挙げられる。また、酸化剤を構成するカチオンである高価数の遷移金属イオンとしては Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} 、 Sn^{4+} などが挙げられる。これらのアニオンおよびカチオンの組み合わせのうち、特に粒径の小さな導電性ポリピロール生成の容易さからアルキルナフトレンスルホン酸第2鉄、アルキルナフトレンスルホン酸第2銅、およびアルキルベンゼンスルホン酸第2鉄が好ましい。

【0010】本発明においてピロールとはピロール骨格を有し、3位もしくはN位に置換基を持つ化合物、もしくはこれらとピロールとの混合物であり、前記置換基としては水酸基、アセチル基、カルボキシ基、アルキル基が挙げられる。

【0011】本発明では上記の酸化剤によるポリピロールの形成手法は特に限定されないが、発明の効果の点から重合反応が溶液中で起こる方法が好ましい。具体的には、多孔質成形体の誘電体表面に酸化剤溶液とピロール溶液を順次導入して重合する方法や酸化剤とピロールの希薄溶液を導入して溶媒の蒸発にともなう濃度上昇を利

用して重合する方法、低温で反応速度を抑制した条件で酸化剤とモノマーを混合しこれを誘電体表面に導入した後昇温して重合する方法などが挙げられる。本発明では溶媒はピロールおよび酸化剤をもとに溶解するものであれば特に限定されない。これらの例としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0012】本発明では2重量%以上の水を含んだ重合溶液中で上記の酸化剤とピロールを用い、モノマーの混合モル比が酸化剤に対して1以上の条件でポリピロールを合成する。一般に、芳香族化合物をモノマーとする酸化重合ではモノマー1モルに対して2モルの酸化剤が必要である。このため導電性高分子製造の効率を考慮するとモノマーの混合モル比は酸化剤に対して0.5程度が適当と予想される。これに対し、本発明の方法でポリピロールを合成するとモノマーの混合モル比が大きく重合溶液が2重量%以上の水を含んでいるために、生成するポリピロールが粒子状であって粒径が0.2 μm 以下となる。本発明では重合液中含むことのできる水の上限は特に限定されず、それぞれの溶媒の飽和水分量までの範囲で選択できるが、酸化剤の溶解度から20重量%以下が好ましい。

【0013】

【実施例】以下、図面を用いて本発明を説明する。図1はドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とピロール、および水を最終的にそれぞれ25重量%、3.2重量%、および5重量%となるように-70℃で混合したメタノール溶液に酸化皮膜を形成したタンタルペレットを浸漬し、室温まで昇温して重合したペレット内部のポリピロールの表面構造である。また、図2はドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とピロール、および水を最終的にそれぞれ25重量%、0.8重量%、および5重量%となるように-70℃で混合したメタノール溶液に酸化皮膜を形成したタンタルペレットを浸漬し、室温まで昇温して重合したペレット内部のポリピロールの表面構造である。酸化剤に対するモノマーのモル比は図1では2であり、図2では0.5である。これらの図ではタンタル微粉とその周囲の酸化皮膜層が観察される。また、ポリピロールは酸化皮膜表面に密着して形成されている。図から明らかなように、酸化剤に対するモノマーのモル比が2の場合には粒径0.2 μm 以下のポリピロールが成形することがわかる。

【0014】本発明の固体電解コンデンサは必要に応じて銀ペーストおよびカーボンペーストを用いて従来公知の方法で電極を取り付け、さらにモールドを行ってコンデンサとして完成する。

【0015】実施例1

濃度31.6重量%のドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄を含むメタノール溶液95gに5gの蒸留水を滴下

し、 -70°C に冷却して酸化剤溶液とした。この酸化剤溶液に1.92gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に対して1モルのピロールを含む混合溶液を作成した(a)の場合)。同様の方法で、 -70°C に冷却した酸化剤溶液に2.88g、および3.84gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し、攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に対して1.5モル、および2モルのピロールを含む混合溶液も作成した(それぞれ、b)、c)の場合)。

【0016】次に、長さ3mm×2mm×2.5mmの直方体状のタンタル微粉焼結体ペレットを0.05重量%のリン酸水溶液を用いて化成電圧100Vで陽極酸化し、洗浄および乾燥して電解液中で10 μF の容量を示すペレットを得た。このペレットを前記の -70°C に保持した3種類の混合溶液に浸漬した。60秒後、ペレットを取り出し、空气中 25°C で30分保持してピロールを重合させ、メタノール洗浄および乾燥を行った。以上の重合と洗浄乾燥を4回繰り返した後、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0017】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコンデンサはすべて平均粒径0.2 μm 以下のポリピロールを電解質としており、容量も9 μF 以上で良好な容量出現率を示した。

【0018】またa)の場合の静電容量の周波数特性を図4の曲線(1)に示す。静電容量は高周波領域まで殆ど変化せず本実施例の固体電解コンデンサが優れた周波数特性を有することを示している。

【0019】比較例1

実施例1と同様の方法で濃度30重量%のドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄を溶解したメタノール溶液に蒸留水を滴下し、冷却して酸化剤溶液とした。この酸化剤溶液に0.77g、0.96g、および1.44gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に対して0.4モル、0.5モル、および0.75モルのピロールを含む混合溶液を作成した(それぞれa)、b)、c)の場合)。

【0020】次に実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返す、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0021】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコン

デンサはすべて平均粒径0.2 μm 以上のポリピロールを電解質としており、容量が7 μF 以下の不十分なものであった。このコンデンサを 200°C で15分間処理し走査型電子顕微鏡で観察したところ、図3に示すようにポリピロールの誘電体面からの剥離が認められた。

【0022】実施例2

実施例1のドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に代えてブチルナフタレンスルホン酸第2鉄を用いる以外は実施例1と同様の方法で酸化剤溶液を作成した。この酸化剤溶液に2.34g、3.51g、および4.68gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してブチルナフタレンスルホン酸第2鉄とブチルナフタレンスルホン酸第2鉄に対して1.0モル、1.5モル、および2.0モルのピロールを含む混合溶液を作成した(それぞれa)、b)、c)の場合)。

【0023】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返す、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0024】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコンデンサはすべて平均粒径0.2 μm 以下のポリピロールを電解質としており、容量が9 μF 以上の良好な容量出現率を示した。

【0025】比較例2

実施例2と同様の方法で濃度30重量%のブチルナフタレンスルホン酸第2鉄を溶解したメタノール溶液に蒸留水を滴下し、冷却して酸化剤溶液とした。この酸化剤溶液に0.93g、1.17g、および1.76gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してブチルナフタレンスルホン酸第2鉄とブチルナフタレンスルホン酸第2鉄に対して0.4モル、0.5モル、および0.75モルのピロールを含む混合溶液を作成した(それぞれa)、b)、c)の場合)。

【0026】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返す、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0027】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコンデンサはすべて平均粒径0.2 μm 以上のポリピロールを電解質としており、容量7 μF 以下の不十分なものであった。

【0028】またc)の場合の静電容量の周波数特性を図4の破線(2)に示す。静電容量は高周波領域で大きく減少しており本比較例の固体電解コンデンサの周波数



7

特性が不十分であることを示している。

【0029】実施例3

実施例1のドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に代えてブチルナフタレンスルホン酸第2銅を用いる以外は実施例1と同様の方法で酸化剤溶液を作成した。この酸化剤溶液に3.36g、5.03g、および6.71gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してブチルナフタレンスルホン酸第2銅とブチルナフタレンスルホン酸第2銅に対して1.0モル、1.5モル、および2.0モルのピロールを含む混合溶液を作成した（それぞれa）、b）、c）の場合）。

【0030】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返し、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0031】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコンデンサはすべて平均粒径0.2μm以下のポリピロールを電解質としており、容量が9μF以上の良好な容量出現率を示した。

【0032】比較例3

実施例2と同様の方法で濃度30重量%のブチルナフタレンスルホン酸第2銅を溶解したメタノール溶液に蒸留水を滴下し、冷却して酸化剤溶液とした。この酸化剤溶液に1.34g、1.68g、および2.52gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してブチルナフタレンスルホン酸第2銅とブチルナフタレンスルホン酸第2銅に対して0.4モル、0.5モル、および0.75モルのピロールを含む混合溶液を作成した（それぞれa）、b）、c）の場合）。

【0033】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返し、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

(5)



8

特開平8-45790

【0034】このコンデンサの120Hzでの容量とペレット破断面の走査電子顕微鏡写真から求めたポリピロール微粒子の平均粒径を表1にまとめる。得られたコンデンサはすべて平均粒径0.2μm以上のポリピロールを電解質としており、容量が7μF以下の不十分なものであった。

【0035】比較例4

実施例1の蒸留水を加えない以外は実施例1と同様の方法で酸化剤溶液を作成した。この酸化剤溶液に3.84gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に対して2.0モルのピロールを含む混合溶液を作成したところ、ピロール溶液滴下直後から反応溶液が黒変した。

【0036】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返ししたがペレット空孔内部でのポリピロールの形成は認められず、固体電解コンデンサとしての評価はできなかった。

【0037】また、実施例1の蒸留水の添加量が1gである以外は実施例1と同様の方法で酸化剤溶液を作成した。この酸化剤溶液に3.84gのピロールを溶解したメタノール溶液20gを滴下し十分に攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄とドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄に対して2.0モルのピロールを含む混合溶液を作成した。

【0038】次に、実施例1のタンタルペレットを用いて実施例1と同様の方法でピロールの重合と洗浄、乾燥を4回繰り返し、銀ペーストでリード電極を取り付けてポリピロールを電解質とする固体電解コンデンサを作成した。

【0039】このコンデンサの120Hzでの容量を表1にまとめる。得られたコンデンサは電解質を構成するポリピロールが粒子状ではなく泥状であり、容量も1μF以下の不十分なものであった。

【0040】

【表1】

実施例	酸化剤	モノマー / 酸化剤 (mol/mol)	水 (wt.%)	粒径 (μm)	容量 (μF)
実施例 1	a) Fe (DBS) ₃	1.0	5	0.15	9.4
	b) 同上	1.5	5	0.10	9.5
	c) 同上	2.0	5	0.10	9.4
実施例 2	a) Fe (BNS) ₃	1.0	5	0.10	9.6
	b) 同上	1.5	5	0.08	9.5
	c) 同上	2.0	5	0.06	9.5
実施例 3	a) Cu (BNS) ₃	1.0	5	0.08	9.6
	b) 同上	1.5	5	0.07	9.7
	c) 同上	2.0	5	0.05	9.7
比較例 1	a) Fe (DBS) ₃	0.4	5	1.1	2.5
	b) 同上	0.5	5	0.60	4.5
	c) 同上	0.75	5	0.45	5.2
比較例 2	a) Fe (BNS) ₃	0.4	5	0.50	4.1
	b) 同上	0.5	5	0.45	5.8
	c) 同上	0.75	5	0.30	6.5
比較例 3	a) Cu (BNS) ₃	0.4	5	0.70	4.0
	b) 同上	0.5	5	0.40	5.5
	c) 同上	0.75	5	0.35	6.7
比較例 4	Fe (DBS) ₃	2.0	0	-	-
		2.0	1	-	0.55

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば容量出現率が高く周波数特性にも優れ、信頼性の改善された固体電解コンデンサ、およびその簡便なる製造方法を提供することができ、その効果は大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の固体電解コンデンサの破断面走査電子顕微鏡写真である。

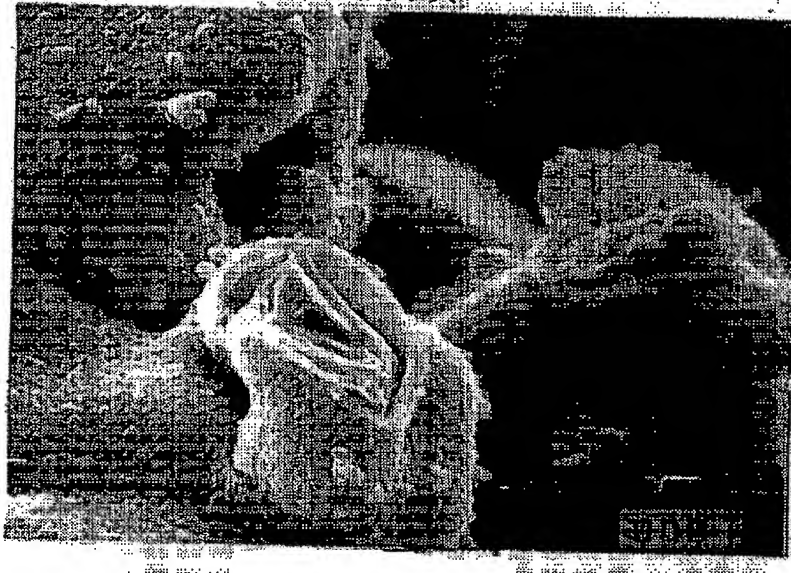
【図 2】比較例 1 の固体電解コンデンサの破断面走査電子顕微鏡写真である。

【図 3】比較例 1 の固体電解コンデンサを 200℃、15 分間熱処理した後の破断面走査電子顕微鏡写真である。

【図 4】実施例 1 a) 及び比較例 2 c) で得られた固体電解コンデンサの静電容量の周波数特性である。

【図1】

図面代用写真



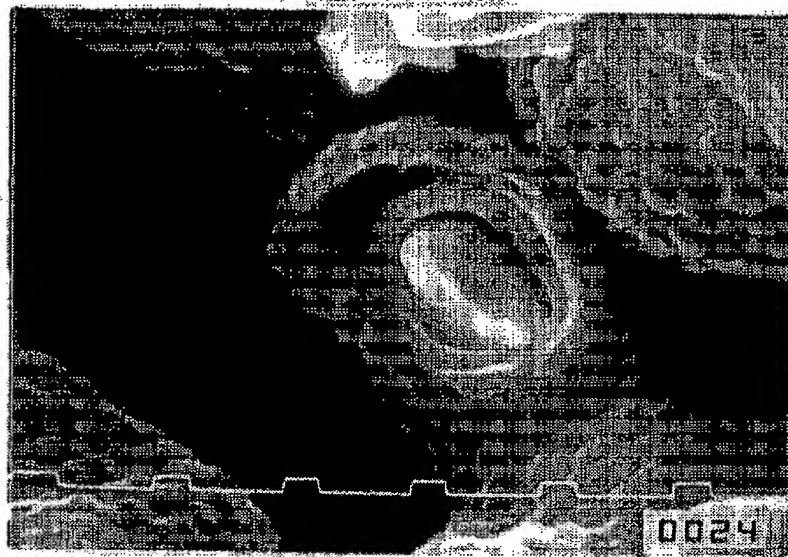
【図2】

図面代用写真

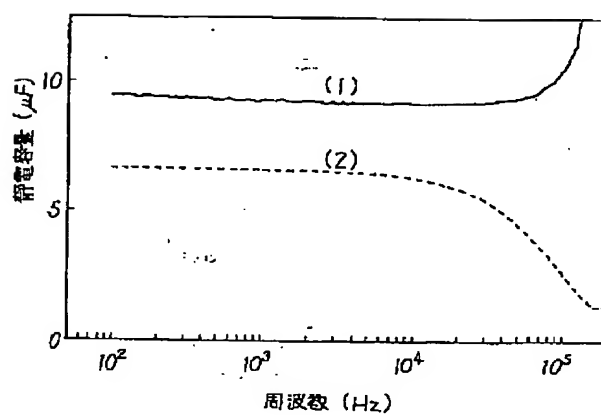


【図3】

図面代用写真



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 天野 公輔

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 深海 隆

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内